Primera demostració de Planck de la fòrmula per a la densitat de radiació del cos negre

Un cos negre és un objecte que pot absorbir i emetre radiació de la mateixa manera per a qualsevol freqüència. Una caixa de no importa quin material però fofa i amb una petita obertura, per on enregistrar la radiació que s'emet a una determinada temperatura i per a una deteminada freqüència, és un cos negre (per a mesurar una determinada freqüència fem passar el feix de llum que surt de la caixa a través d'un prisma i mesurem la intensitat en un determinat angle). L'observació que la densitat de radiació enregistrada és independent del material amb què fem el "cos negre" va fer pensar que l'estudi d'aquesta radiació donaria lloc a lleis generals no lligades a cap material concret.

El primer intent d'interpretar la fòrmula de la densitat de radiació del cos negre es deu a Lord Rayleigh. Aquest es va adonar que dins d'una caixa en equilibri tèrmic (en aquestes condicions s'enregistra l'espectre) sols hi podien haver ones estacionàries i que per a unes dimensions de la caixa donades no totes les freqüències poden interferir constructivament per generar ones estacionàries.

Podem determinar quines freqüències donen lloc a ones estacionàries en una caixa cúbica de costat L i el nombre d'aquestes que hi ha en el rang de freqüències entre ν i $\nu + d\nu$. A l'apèndix podeu veure que el nombre de freqüències entre ν i $\nu + d\nu$ per unitat de volum ve donat per:

$$dn_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu \tag{1}$$

Lord Rayleigh va considerar el principi clàssic d'equipartició i assignà una energia kT a cada ona present. Aleshores l'energia en la unitat de volum per a una freqüència ν, dw_ν, queda simplement $dw_\nu = 8\pi\nu^2 kT/c^3 \; d\nu$, i la densitat de radiació, $u_\nu = dw_\nu/d\nu$, que en resulta és:

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2 kT}{c^3} \tag{2}$$

Aquesta fòrmula interpreta correctament les dades experimentals en el rang de baixes freqüències peró prediu un creixement continuat de la densitat en crèixer la freqüència, cosa que discrepa enormement del que s'observa experimentalment.

El principi d'equipartició deriva del tractament estadístic de grans colectivitats i ens proporciona, a una temperatura determinada, el valor mitjà de l'energia. En el cas considerat, el valor mitjà de l'energia dels oscil·ladors de freqüència ν que constitueixen la radiació electromagnètica.

Planck es va adonar que si permetem que totes les energies siguen possibles, aquest valor mitjà és aquell que precísament ens diu el principi d'equipartició:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\int_0^\infty \epsilon \; e^{-\epsilon/kT} d\epsilon}{\int_0^\infty e^{-\epsilon/kT} d\epsilon} = \frac{(kT)^2}{kT} = kT \tag{3}$$

i que, aleshores, inexorablement obtenim una fòrmula incorrecta, excepte a baixes freqüències. Aleshores va provar a veure quina fòrmula obtenia si en lloc de permetre que l'energia fos qualsevol nombre real positiu, aquesta fos qualsevol nombre natural positiu. Cal adonar-se però que mentre que permetre que l'energia siga qualsevol nombre real no presenta cap problema d'unitats, si que el presenta si sols permetem els nombres naturals (en quines unitats d'energia $\epsilon = 0, 1, 2, 3....?$). Podem evitar aquest problema d'unitats si escrivim $\epsilon = a\ n$ on $n = 0, 1, 2, 3...$ i a és una constant amb dimensions d'energia. Amb aquesta fòrmula, proporcional als nombres naturals, obtenim un valor mitjà per a la energia,

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum_0^\infty \epsilon\ e^{-\epsilon/kT}}{\sum_0^\infty e^{-\epsilon/kT}} = \frac{\sum_0^\infty an\ x^n}{\sum_0^\infty x^n} = ax\frac{\sum_0^\infty n\ x^{n-1}}{\sum_0^\infty x^n}, \tag{4}$$

on $x = e^{-a/kT}$.

Efectuant la divisió $1/(1-x)$ comprovem que $1/(1-x) = \sum_0^\infty x^n$. A més a més, si ens adonem que el numerador en Eq. (4) és la derivada del denominador, concloem que:

$$\bar{\epsilon} = ax\frac{(1/(1-x))'}{1/(1-x)} = a\frac{x}{1-x} = a\frac{1}{1/x\ -\ 1} = a(x^{-1}-1)^{-1} = a(e^{a/kT}-1)^{-1} \tag{5}$$

Aleshores tenim que:

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}a(e^{a/kT}-1)^{-1} \tag{6}$$

Aquesta fòrmula s'ajusta perfectament als resultats experimentals en tot el rang de freqüències si fem que a siga proporcional a la freqüència: $a = h\nu$. La constant de proporcionalitat h té dimensions i serà un paràmetre a ajustar. Podem constatar que no importa ni quines freqüències ni quines temperatures considerem, aquest valor h sempre surt el mateix, convertint-se així en una constant universal.

Cal dir que la demostració anterior, tal i com va escriure el mateix Planck en una carta a Robert Williams, no el va convèncer en el sentit de ser una veritable explicació teòrica. Citant les seues pròpies paraules: *el que vaig fer fou un acte de desesperació. Tenia la fòrmula que explicava l'equilibri radiació-matèria i sabia que la física clàssica no en podia donar una explicació.... l'assumció de valors discrets $\epsilon = nh\nu$ per a l'energia fou una suposició purament formal, en la qual, en realitat, no hi vaig pensar massa.* (Una sòlida interpretació teòrica de la fòrmula fou proporcionada anys més tard per Einstein, fent ús de mètodes estadístics per a partícules bosòniques).

Apendix: Nombre de freqüències entre ν i $\nu + d\nu$ d'ones estacionàries en una caixa cúbica de longitud L

Les ones electromagnètiques són ones transversals (oscil·lació perpendicular a la propagació) i presenten, en conseqüència, dues possibles polaritzacions degenerades per a cada freqüència. Aquest factor 2 caldrà tenir-lo en compte després.

Una ona tranversal en la direcció x la podem escriure $F(x) = A\, sinkx$, on $k = 2\pi/\lambda$. La condició de ser estacionària en una caixa unidimensional de longitud L implica que l'amplitud siga zero en els exterms de l'esmentada caixa: $F(0) = 0$; $F(L) = 0$. La primera condició sempre és satisfeta, la segona tant sols si $kL = n\pi$, $n = 1, 2, 3....$ Aleshores no totes les ones poden interferir en una caixa unidimensional per a formar ones estacionàries. Sols ho poden fer aquelles amb $k = n\pi/L$, és a dir aquelles amb $\lambda = 2L/n$ o amb $\nu = nc/(2L)$.

Si considerem que la ona es desplaça en una direcció marcada pel vector $\vec{r}$, aleshores l'amplitud cal escriure-la $F(\vec{r}) = A\, sin \vec{k}\vec{r}$, on $|k| = 2\pi/\lambda$, amb $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$. La condició de ser estacionària en una caixa cúbica de costat L implica que l'amplitud siga zero en els exterms de l'esmentada caixa. En particular: $F(x = L, 0, 0) = 0$, $F(0, y = L, 0) = 0$ i $F(0, 0, z = L) = 0$. La primera condició és satisfeta si $k_x L = n_x \pi$, $n_x = 1, 2, 3....$ La segon si $k_y L = n_y \pi$, $n_y = 1, 2, 3...$, i la tercera si $k_z L = n_z \pi$, $n_z = 1, 2, 3...$ (per a més detalls vegeu e.g. la Física volum II: Campos y Ondas de Alonso-Finn pag. 907-917). Aleshores, les ones estacionàries venen etiquetades pel vector $\vec{k} = \frac{\pi}{L}(n_x, n_y, n_z) = \frac{\pi}{L}\vec{n}$ i, des de $\lambda = 2\pi/|k|$, concloem que aquestes ones tindran $\lambda = 2L/|n|$ i $\nu = c/\lambda = c|n|/(2L)$.

Calculem el nombre d'ones amb $\nu < \nu_0$, i.e. amb $|n| < |n_0|$. Amb aquesta finalitat representem n_x, n_y, n_z en els tres eixos cartessians i per a tots el valors naturals positius dibuixem punts que representen els possibles valors d'$\vec{n}$. Comptar quants punts hi ha dintre d'una esfera de radi $|n_0|$ ens diu el nombre de possibles ones estacionàries amb $|n| < |n_0|$, i.e. $\nu < \nu_0$ (en realitat cal considerar tant sols l'octant positiu d'aquesta esfera, atès que sols permetem valors positius de les components d' $\vec{n}$). Els punts dibuixats formen una xarxa de petits cubs de costat unitat i, per tant, de volum unitat. Cada petit cub té vuit vèrtex (els punts són els vèrtex!) i cada vèrtex està compartit per vuit cubs, aleshores hi ha el mateix nombre de cubs que de punts. El nombre de cubs, i per tant el nombre de punts, atès que cada cub té un volum unitat, coincideix amb el volum de l'octant de l'esfera. El nombre d'ones és el doble perquè cal comptar les dues possibles polaritzacions. Aleshores,

$$dN_{\nu<\nu_0} = 2 \cdot \frac{1}{8}\frac{4}{3}\pi|n|^3 = \frac{1}{3}\pi\frac{8L^3}{c^3}\nu^3 \tag{7}$$

El nombre d'ones estacionàries per unitat de volum i freqüència entre entre ν i $\nu + d\nu$ el calculem dividint pel volum L^3 i derivant respecte ν:

$$dn_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}d\nu. \tag{8}$$